

REMARKS/ARGUMENTS

Claims 69-89 are pending in the above-identified patent application. Claims 69-71, 73, and 75-80 have been amended. Claim 81 has been canceled. Support for the foregoing amendments can be found throughout Applicants' specification including, for example, at page 7, line 17 to page 11, line 28, and at page 15, lines 4-10. No new matter has been added.

As requested by the Examiner, Applicants have included an English language copy of the Abstract of Japanese Patent No. 55090535 A.

In view of the following remarks, reconsideration and withdrawal of the rejections is respectfully requested.

Non-statutory Double Patenting

Claims 69-82 have all been rejected under the judicially created doctrine of obvious-type double patenting over claims 1-58 of U.S. Patent No. 5,021,515, claims 1-11 of U.S. Patent No. 5,049,624, and claims 1-8 of U.S. Patent No. 5,955,527. Applicants request that this rejection be deferred pending some identification of allowable subject matter, as it likely can be readily resolved (depending upon the subject matter ultimately allowed) through the filing of a suitable terminal disclaimer.

Claim Rejections - 35 U.S.C. § 102(b)

Claims 69-77 and 80-82 have been rejected under 35 U.S.C. § 102(b) as allegedly being anticipated by U.S. Patent No. 4,206,100 to Kyo et al. ("the Kyo patent"). Applicants

respectfully traverse this rejection as the Kyo patent does not teach the composition recited in Applicants' claims.

The Monolayer Container Wall Claims, Claims 69-71, 73, and 75-80

Claims 69-71, 73, and 75-80 recite an oxygen-scavenging monolayer container wall comprising an oxygen-scavenging composition comprising (1) a non-oxidizable polyester component, (2) a polymeric organic oxidizable component, and (3) a transition metal in the positive oxidation state that promotes the oxidation of the polymeric organic oxidizable component. The claims further specify that the monolayer container wall achieves an oxygen permeance of not more than $10.0 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \text{ atm day}$, in part as the result of the transition metal in the positive oxidation state promoting the oxidation of the polymeric organic oxidizable component. According to Applicants' claims, the polymeric organic oxidizable component is present in the wall in the range of from 1 to 7 percent.

The Kyo patent discloses engineering plastic compositions with improved mechanical characteristics. The compositions disclosed in the Kyo patent are particularly useful for providing strength to injection molded articles. The Kyo patent falls short of disclosing Applicants' claimed invention for at least two reasons.

First, the Kyo patent does not teach to one skilled in the art that the disclosed engineering plastics are used to make monolayer container walls, let alone monolayer container walls that scavenge oxygen.

Moreover, to the extent that the Examiner has taken the position that the Kyo patent's disclosed composition is an oxygen scavenging composition, the Kyo patent does not teach that the polymeric organic oxidizable component is present in the wall in the range of *from 1 to 7 weight percent*. Significantly, to the extent that the Examiner asserts that the polyamide component of Kyo's engineering compositions meets the polymeric organic oxidizable component element of Applicants' claimed invention, the Kyo patent teaches that the polyamide component is present in a range of from 10 to 90% (col. 6, lines 35-38). Thus, the Kyo patent does not teach that the polymeric organic oxidizable component of Applicants' claimed invention is present in the range of *from 1 to 7 weight percent*. Accordingly, the rejection for alleged anticipation in view of the Kyo patent is improper and should be withdrawn.

The Composition Claims, Claims 82-89

Applicants' claims 82-89 recite an oxygen-scavenging composition comprising a non-oxidizable polyester component, a polymeric organic oxidizable component, and a transition metal in the positive oxidation state that promotes the oxidation of the organic oxidizable component such that, when incorporated into the wall of a monolayer package, the wall achieves an oxygen permeance that is not more than three-quarters relative to the wall without the oxygen-scavenging composition. Significantly, the lower permeance is the result of the transition metal promoting the oxidation of the polymeric organic oxidizable component.

In the Final Office Action, the Examiner asserts that, to the extent that the Kyo patent discloses Applicants' claimed composition (which it does not), "the permeance is inherent in the

composition” (Final Office Action at 4). In general, a limitation or the entire invention is inherent and in the public domain if it is the natural result flowing from” the explicit disclosure of the prior art. *See Eli Lilly & Co. v. Barr Labs., Inc.*, 251 F.3d 955, 970 (Fed. Cir. 2001); *see also In re Kratz*, 592 F.2d 1169, 1174 (CCPA 1979). Indeed, “in relying on the theory of inherency, the Examiner must provide a basis in fact and/or technical reasoning to reasonably support the determination that the allegedly inherent characteristic *necessarily* flows from the teachings of the applied prior art.” MPEP §2112 at 2100-52 (citation omitted). “The mere fact that a certain thing may result from a given set of circumstances is not sufficient” upon which to base a rejection for inherent anticipation. MPEP § 2112 at 2100-51.


The Examiner has not provided any rationale or evidence tending to show that any of the compositions disclosed in the Kyo patent, if formed into a monolayer container wall, would achieve an oxygen permeance that is *not more than three-quarters relative to the wall without the oxygen-scavenging composition*. All that the Examiner has provided is the mere assertion that “the permeance is inherent in the composition” (Final Office Action at 4). Without more, as a matter of law it cannot be establish that the missing element is *necessarily* present and, thus, cannot be shown that the Kyo patent discloses each and every limitation in Applicants’ claimed invention. Accordingly, the rejection for alleged anticipation in view of the Kyo patent is improper and should be withdrawn.

DOCKET NO.: CNST-3169
Application No.: 10/013,985
Office Action Dated: February 23, 2004

**REPLY FILED UNDER EXPEDITED
PROCEDURE PURSUANT TO
37 CFR § 1.116**

The foregoing is submitted as a full and complete response to the Final Office Action mailed on February 23, 2004, and the allowance of all claims is respectfully requested. If there are any issue that can be resolved by a telephone conference or an Examiner's amendment, the Examiner is invited to call the undersigned attorney at (215) 564-8948.

Date: August 20, 2004



Stephen C. Timmins
Registration No. 48,481

Woodcock Washburn LLP
One Liberty Place - 46th Floor
Philadelphia PA 19103
Telephone: (215) 568-3100
Facsimile: (215) 568-3439

POWERED BY **Dialog**

Resin film material for tubes, bottles etc. - formed of blend comprising resin and deoxidising agent for protecting food etc.

Patent Assignee: NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO

Patent Family

| Patent Number | Kind | Date | Application Number | Kind | Date | Week | Type |
|---------------|------|----------|--------------------|------|------|--------|------|
| JP 55090535 | A | 19800709 | | | | 198034 | B |
| JP 87001824 | B | 19870116 | | | | 198706 | |

Priority Applications (Number Kind Date): JP 78161829 A (19781228)

Abstract:

JP 55090535 A

Film-like material is formed by blending resins with 1-99 wt.% of deoxidising agent. Deoxidant is blended with the resins constituting the film. Therefore, when foods, etc. is charged in the packing vessel moulded from the film and the vessel is sealed, the oxygen gas of the vessel is absorbed by the deoxidant and the oxygen gas concn. of the vessel is reduced.

Oxygen gas penetrating from the outside through the wall of the vessel is absorbed by the deoxidant. The contents of the vessel is protected from oxidation, mould, decolourisation, etc.

Deoxidant includes, e.g. iron, zinc powder, FeO, sulphites, oxalate, glucose, etc. Pref. reducing iron or iron cpds. are used. The resins include, e.g. polyethylene, ethylene-vinyl acetate copolymer, polybutene, polyvinyl alcohol, polyvinyl acetate. The resins and deoxidant are premixed in a mixer or quantitative filter, supplied and melt-kneaded in a moulding machine and moulded into film sheet, bottle, tube, etc.

Derwent World Patents Index

© 2003 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 2541503

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-90535

⑬ Int. Cl.³
C 08 K 3/00
5/00
// B 32 B 27/18
B 65 D 65/00

識別記号
CAM
CAM

庁内整理番号
7016-4 J
6911-4 J
7166-4 F
6443-3 E

⑭ 公開 昭和55年(1980)7月9日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑮ 膜状物

05

⑯ 特 願 昭53-161829

⑰ 出 願 昭53(1978)12月28日

⑱ 発 明 者 泉美治

神戸市北区道場町道場日下部13

⑲ 発 明 者 水野伸夫

大阪府豊能郡豊能町ときわ台1

丁目21-1

⑳ 出 願 人 日本合成化学工業株式会社

大阪市北区野崎町9番6号

明 細 書

1 発明の名称

膜 状 物

2 特許請求の範囲

1. 樹脂に脱酸素剤を配合して成形してなる膜状物。
2. 脱酸素剤の配合量が1~99重量%である特許請求の範囲第1項記載の膜状物。
3. 酸素ガス透過性を有する樹脂Pに脱酸素剤dを配合して成形してなる層(P+d)及び酸素ガス遮断性を有する層Vよりなる多層の包装用の膜状物。
4. Pが酸素透過率50cc/m²・24hr・atm以上の樹脂である特許請求の範囲第3項記載の膜状物。
5. Vが酸素透過率50cc/m²・24hr・atm未満の樹脂層である特許請求の範囲第3項記載の膜状物。
6. (P+d)層にかけるdの割合が1~99重量%である特許請求の範囲第3項記載の膜状物。

7. (P+d)層にかけるdの割合が10~90

重量%である特許請求の範囲第3項記載の膜状物。

3 発明の詳細な説明

本発明は脱酸素剤を配合して成形した膜状物に関するものである。

近時食品、医薬品の品質保持、易酸化性の金属材料の保存を目的とした次のような技術が提案されている。

(i) 真空包装

(ii) 不活性ガス置換包装

(i) 脱酸素剤を袋に入れて食品等の内容物と共に包装容器(袋、ボトル、チューブ、深絞り容器など)内に封入する方法

さて上記(i)及び(ii)の方法は、包装材料として酸素遮断性のすぐれた材料を用いても、酸素ガスは0.2%程度はどうしても残るので所期の目的を必ずしも充分には達しえない。一方(i)の方法は包装容器内の酸素ガス濃度を0.1%以下にしうる点で

はすぐれているものの、次の如き難点がある。即ち公知の脱酸素剤ではいずれも食品、医薬等と接触することは好ましくないので予め脱酸素剤を密封して食品等の内容物と共に包装容器内に封入しなければならないが、このような封入操作は自動包装の大きな妨げになり、実用化に支障となるのである。

本発明の膜状物は樹脂に脱酸素剤を配合してフィルム、シート、箔、チューブ、ボトル等に成形したものである。脱酸素剤はかかる膜状物を構成する樹脂そのものの中にブレンドされているのである。従ってこの膜状物から形成した包装容器中に食品等の内容物を充填、封入すれば包装容器中の酸素ガスは間もなく吸収され酸素ガス濃度は激減する。同時に外部からの容液を漏して侵入する酸素ガスは、フィルム中に分散している脱酸素剤に吸収されて内部に達することができない。

その結果包装容器の内部は無酸素状態に保たれ、内容物の酸化防止、防カビ、防虫、変色防止、防錆、風味保存等の効果が充分に発揮される。

本発明における脱酸素剤としては鉄、亜鉛等の金属粉、 FeO 、 $FeTiO_3$ 、 Fe_2O_3 など鉄の還元性の低位酸化物、亜ニチオン酸塩、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、チオ硫酸塩、シユタ酸塩、ピロガロール、ロンガリット、グルコース、銅アミン錯体、ビタミンCなど、或いはこれらに通算水酸化カルシウム、活性炭、塩化ナトリウム、種々のファイラーなどを混合したもの等還元性物質を主剤とするものが用いられる。

これらの中では樹脂と溶解混練してフィルムとするとともに分解しないよう金属系脱酸素剤、なかんずく還元性の鉄又は鉄化合物を用いるのが最も有利である。もっとも樹脂として軟質のものを用いたり、樹脂のほかに可塑剤や増粘剤を併用したりして脱酸素剤との混練、混合を行ない、押出法、コーティング法、流延法などにより脱酸素剤を含む層を形成するときは、金属系脱酸素剤以外の脱酸素剤も使用することができる。

次に樹脂としては層を形成しうるものであれば多量の樹脂が使用できる。以下列挙すれば

低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン- α -オレフィン（炭素数4~20）共重合体、アイオノマー、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物などエチレン成分の含量が50~100モル%のポリエチレン系樹脂又はこれらを不飽和カルボン酸又はその誘導体でグラフト変性した変性ポリエチレン系樹脂。

結晶性ポリプロピレン、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン- α -オレフィン（炭素数4~20）共重合体などのポリプロピレン系樹脂又はこれらを不飽和カルボン酸又はその誘導体でグラフト変性した変性ポリプロピレン系樹脂。

ポリブテン、ポリペンテン、ポリヘキセンなどのポリオレフィン又はそのグラフト物。

上記のポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂の塩素化物。

ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、 α -オレフィン（炭素数3~30）共重合体ケン化物、不飽和カルボン酸（部分又は完全エステル、無水物、塩を含む）-酢酸ビニル共重合体ケン化物、アクリルアミド-酢酸ビニル共重合体ケン化物、アクリロニトリル-酢酸ビニル共重合体ケン化物、不飽和スルホン酸（塩を含む）-酢酸ビニル共重合体ケン化物などケン化前の酢酸ビニル成分の含量が50~100モル%のビニルアルコール系樹脂。

ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル-エチレン共重合体、酢酸ビニル-プロピオン酸ビニル共重合体など酢酸ビニル成分の含量が50~100モル%の酢酸ビニル系樹脂。

ポリエステル系樹脂（ポリエステルエラストマーを含む）、ポリアミド系樹脂、ステレン系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリ

デン系樹脂、ポリ炭素系樹脂、セルロース系樹脂、アクリル系樹脂、ゴム系樹脂など上記以外の樹脂。

脱酸素剤の配合量は、脱酸素剤を配合した樹脂層の全量の1~99重量%、なかんづく10~90重量%を占めるように選ぶべきである。一見脱酸素剤の配合量が余りに多い場合も含むように見えるが、たとえば脱酸素剤として還元性鉄化合物を用いたときはその比重が5~6或いはその前後と高いので容量%としてはかなり小さくなり、必ずしも多いとは言えない。脱酸素剤の割合が上記範囲より少ないときは包装容器中の酸素を充分に吸収することができず、一方その割合が上記範囲を越えるときは層の強度性が著しく低下して、所用の目的を達しえなくなる。

脱酸素剤の配合は、まず樹脂と脱酸素剤とを適当な混合機或いは定量フィーダーで予備混合し、ついでこの混合物を成形機に供給して薄膜を押し、フィルム、シート、ボトル、チューブ等の形状に成形する方法或いは任意の基材にエクストルージ

ョンコーティングする方法が採用される。前者の場合成形法としては押出成形のほか、射出成形、圧縮成形も採用される。

別の配合方法として、樹脂と脱酸素剤にさらに分散剤、可塑剤又は増粘剤を併用し、これらの混合物を半融融押出法、流延法、注型法、ロール流延法等によりフィルム、シート又はチューブに成形する方法も採用される。

そのほか樹脂と脱酸素剤と増粘剤とからなる溶液又は分散液を任意の基材にコーティングする方法（この際には樹脂はバインダーとしての役割を果たす）、軟質樹脂又は可塑剤配合により軟質にした樹脂を脱酸素剤と共に混合し、ロール張りによりフィルム又はシートを得る方法、粉体成形する方法なども必要に応じて採用される。

さて本発明の脱酸素剤を配合した膜状物は単層で用いることができる。たとえば酸素透過性の優れた樹脂に配合して、これから袋、ボトル、チューブ、無縫容器等を作成すれば外部からの酸素ガスの侵入を遮断すると共に、内部の酸素を吸

に吸収することができる。この膜包装容器内は不活性ガスで置換しておくのがよい。又酸素透過性の大きい樹脂に配合してフィルム、シート、チューブ等を作成し、これを酸素透過性の優れたフィルムの製袋時に組み入れれば、袋の内部に前記脱酸素剤入りのフィルム、シート、チューブ等を封入することができる。

しかしながらより好ましい態様は上記の脱酸素剤入りの膜状物を他の包装材と組み合わせて多層構造化することにある。以下説明を簡略化するために酸素ガス遮断性を有する層をV、酸素ガス透過性を有する樹脂をP、脱酸素剤をAと表わすことにする。（P+A）とはPにAを配合した層を意味することとする。

まずV/(P+A)の層構成を有する2層構造物は、V層が外側、(P+A)層が内側になるように袋、筒、ボトル、チューブ等の包装容器を形成すれば、包装容器内部の空気中の酸素は(P+A)層中のAに吸収されてすみやかに減少し、ついに0.1%以下にまでなる。一方外部の空気中

の酸素はV層にはばまれて内部に浸透することができず、仮に微量浸透しても(P+A)層の所でAにキャッチされてしまう。これにより包装容器内部は長期間無酸素条件下に保たれるので、食品、医薬品の保存、金属部品の防錆等に卓効を奏するようになる。

この態様においてV層を構成する樹脂としては、同圧法による酸素透過率が50 cc/d·24hr·atm以下、なかんづく30 cc/d·24hr·atm以下の樹脂が用いられる。ただし酸素透過率は温度20℃、湿度92%RHにおける測定値である。このような樹脂として典型的なものは前述のビニルアルコール系樹脂、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、ポリ塩化ビニル、セロハンなどがあげられる。この層は一軸又は二軸に延伸されていてもよく（延伸すれば一般に酸素透過性は小さくなる）、他の樹脂がコーティングされていたり他のフィルムと貼合されていてもよい。後者の例として防湿セロハン、ポリエチレン/セロハン貼合フィルム、塩化ビニリデン系共重合体や塩化ビニル-酢酸ビニ

ルをコーティングしたビニルアルコール系樹脂フィルムなどがあげられる。又V層は樹脂でなくアルミニウム箔などでもよい。

V層の厚みは特に問わず、要するに酸素透過率が50cc/m²・24hr・atm以下であればよい。従って例示した樹脂でなくても、その厚みを厚くしたり、コーティングを施したりすることにより酸素透過率がこの範囲になっていれば上記V層に該当するわけである。

次に(P+d)層を構成する樹脂PとしてはV層構成樹脂以外のもの、なかんずくポリエチレン系樹脂及びポリプロピレン系樹脂が典型的なものとしてあげられる。これらの樹脂のフィルムは延伸されていても酸素透過率が極めて高いことが多いので、この(P+d)層は一軸又は二軸に延伸されていてもよい。

V層と(P+d)層とは両者を同時に層状に押出する共押出法、Vフィルム上に(P+d)層を層状に押出するか(P+d)フィルム上にV層を層状に押出するエクストルージョンコーティング法、

Vフィルムと(P+d)フィルムを接着剤を用いて接着するドライラミネート法、Vフィルム上に(P+d)をコーティングするか(P+d)フィルム上にVフィルムをコーティングする溶液又は分散液コーティング法、Vフィルムと(P+d)フィルムとを重ねておいて加熱加圧接着するホットプレス法等任意の方法が採用される。

なお上記ラミネートに際し層間密着性を増すために、V層にP又は他の接着性付与樹脂を配合したり、(P+d)層にV又は他の接着性付与樹脂を配合する方法、V層と(P+d)層との間に接着剤層を介在させる方法、Vフィルム又は(P+d)フィルムを予め活性化処理(コロナ放電処理、火炎処理、クロム酸処理など)しておくが、アンカーコーティングを施しておく方法等が適宜採用される。

V/(P+d)層は一軸又は二軸に共延伸してもよい。

以上述べたV/(P+d)の2層構成には、さらに共押出法、ドライラミネート法、エクストルージョンコーティング法、溶液コーティング法等

任意の手段により他の層を付加することができる。この付加は他の層にV層と(P+d)層とを順次又は同時に設ける方法によっても達成される。

代表的な構成を例示すれば

$$V/(P+d)/X$$

の構成において、X層として酸素透過性が大きく、透湿防止性を有し、かつヒートシール性を有する樹脂層を設け、これを内側にすれば製袋に際しヒートシールが円滑にできると、内容物(食品等)と脱酸素剤とが接触しないことなど実用上極めて大きな効果が得られる。かかるX層を構成する好ましい樹脂としては低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体をはじめエチレン含量の高いポリエチレン系樹脂やヒートシール性ポリプロピレンがあげられる。

$$Y/V/(P+d)$$

の構成も有用である。このY層としては極度の強い遮光フィルムを使用することが好ましい。Y層の

V層寄りの面にはラミネートに先立ち印刷を施すこともある。このようなY層としては、二軸延伸ポリプロピレンフィルム、二軸延伸ナイロンフィルム、二軸延伸ポリエステルフィルムなどの二軸延伸フィルムのほか、一軸延伸フィルム、未延伸フィルム、アルミニウム箔、紙なども用いられる。Y層として一軸延伸ポリプロピレンフィルムの如き一軸延伸フィルムを用いたときはY/V又はY/V/(P+d)をYの延伸方向と直交方向に延伸することもあり、Y層として未延伸ポリプロピレンフィルムを用いたときはY/V又はY/V/(P+d)を一軸又は二軸方向に延伸することもある。Y/Vの場合はこれに(P+d)層をラミネートしてY/V/(P+d)とすることになる。

以上の層構成のほか

$$X/V/(P+d)$$

$$V/(P+d)/Y$$

$$Y/V/(P+d)/X$$

などV層と(P+d)層とを少なくとも1層づつ含む多層の構成がとられる。V層と(P+d)層

との間に他の層が介在していても何ら差支えない。

本発明の樹脂単層包装材又は多層包装材はフィルム、シート状であればこれを製袋するか容器の蓋部として、或いはこのフィルム、シートからチューブや袋状容器を作成して、ボトル、チューブ、箱の場合はそのまま或いは延伸ブローして包装容器となし、この中に内容物を充填し、必要に応じて包装容器内部の空気を脱気するか不活性ガス（窒素ガスや炭素ガス）で置換した後密封する。内容物としては広範の食品のほか、医薬品、薬品、油脂類、香気含有物、金属製機器又はその部品、繊維製品など任意のものがあげられる。

次に例をあげて本発明の包装材をさらに説明する。なお以下において脱酸素剤と樹脂との予備混合、成形成形は全て窒素ガス雰囲気下に行なった。

例 1

下記の条件で共インフレーション成形を行なった。

原料樹脂

V：エチレン含量36モル%、酢酸ビニル成分のク

ン化度98.9モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物のペレット（このVの厚み15μのフィルムの酸素透過率は5cc/m²・24hr・atm）

P+d：変性低密度ポリエチレン（三井石油化学工業株式会社製アドマーLP-500）（P）と還元鉄系脱酸素剤（三菱瓦斯化学株式会社製エージレスF）（d）との重量で1：1の混合物（成形時に定量フィーダーを用いて混合）

成形条件

| | |
|--|--|
| 押出機 | V用 40mm押出機 (P+d)用 40mm押出機 |
| スクリーン | 共にL/D=24、圧縮比3.0のフルフライト型 |
| ダイ | リップ径100mm、リップ巾0.8mmの2層インフレーション用スパイラルダイ |
| 押出温度 | シリンダー先端部 V:230℃、P+d:210℃ ダイ 210℃ |
| 吹込空気温度 | 室温 |
| ブロー比 | 1.72 |
| 引取速度 | 10m/min |
| 上記操作により折巾270mm、合計膜厚55μ（V：外層15μ、P+d：内層40μ）の2層 | |

フィルムを得た。

この2層フィルムから160mm×240mmの大きさの袋を作成し、カステラ60gと空気約200ccを封入して密封した。

この袋を温度20±0.5℃、湿度65±1%RHの環境下に放置し、袋中の酸素濃度及び内容物であるカステラの劣化の度合を経時的に追跡した。

対照例 1

厚み20μの二軸延伸ポリプロピレンフィルムと厚み40μのポリエチレンフィルムとのフライラミネートによる貼合せフィルムから袋を作成し、例1と同様の試験を行なった。

対照例 2

例1におけるVとPよりなる2層フィルムを共インフレーション法により作成し（V：外層15μ、P：内層40μ）、これから袋を作成して例1と同様の試験を行なった。

対照例 3

対照例2で作成した袋にカステラを入れた後、中の空気を窒素置換してから密封した。

例 2

例1で得られた2層フィルムのV層の外側にクレタン系接着剤を用いて厚み20μの二軸延伸ポリプロピレンフィルムをラミネートし、かくして得られた3層フィルムを用いて二軸延伸ポリプロピレンフィルム層が外側になるように袋を作成し、例1と同様の試験を行なった。

例 3

例1で得られた2層フィルムの（P+d）層側にニルトインダックス8、密度0.918の低密度ポリエチレンを温度300℃で30μ厚にエクストルージョンコーティングしてヒートシール層を形成し、このヒートシール層を内側にしてヒートシール法により袋を作成し、例1と同様の試験を行なった。

例 4

例1で得られた2層フィルムのV層の側にクレタン系接着剤を用いて厚み20μの二軸延伸ポリプロピレンフィルムをラミネートし、（P+d）層側には例3の如くして厚み30μのヒートシール層を形成し、例1と同様の試験を行なった。

ル層を形成させた。かくして得られた4層フィルム
のヒートシール層を内側にしてヒートシール法
により袋を作成し、例1と同様の試験を行なった。
例1~4、対照例1~3の結果を第1表に示す。

第 1 表

| | 袋内の酸素ガス濃度 (%) | | | | | 酸素透過率が 測定するまでの日数 |
|-------|---------------|-------|-------|-------|--------|---------------------|
| | 1日後 | 5日後 | 5日後 | 10日後 | 30日後 | |
| 例 1 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 30日以上 |
| 例 2 | 0.2 | 0.1以下 | 0.1以下 | 0.1以下 | 0.1以下 | 30日以上 |
| 例 3 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 30日以上 |
| 例 4 | 0.2 | 0.1以下 | 0.1以下 | 0.1以下 | 0.1以下 | 30日以上 |
| 対照例 1 | 19.5 | 19.1 | 18.9 | 15.2 | 19.8 | 5日 |
| 例 2 | 19.7 | 19.2 | 18.5 | 13.1 | 1.2 未満 | 8日 |
| 例 3 | 0.2 | 0.2 | 1.2 | 1.0 | 5.2 | 10日 |

※ カビ発生のため酸素ガス濃度低下

(注) 充填後の袋内の酸素ガス濃度は20.9%、ただし対照例3は0.2%。

対照例1においては原料の酸素透過性が大きいので、当然ながら食品の保存性が悪い。対照例2の場合も最初に袋内に封じこめられた空気の存在により食品保存性は充分でなく、又外部から酸素

特開455-90535 (8)

を経て侵入する酸素の影響も完全には無視できない。対照例3においては袋内の酸素ガス濃度は0.2%程度まで減ずるが、なお充分とは言えず、又外部から酸素を経て侵入する酸素の影響も無視できない。

一方実施例1~4においては非常に良好な結果が得られる。実施例2や4が実施例1よりさらに良いのは、最外層の二軸延伸ポリプロピレンフィルムにより酸素がV層に達しないので、V層の酸素透過性が低下しないためと思われる。

例 5

次の条件で共インフレーション成形を行なった。

原料樹脂

V: エチレン含量42モル%、酢酸ビニル成分のケン化度99.0モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物

(このVの厚み15μのフィルムの酸素透過率は6cc/m²・24hr・atm)

A: 例1で用いた実性低密度ポリエチレンと実性エチレン-酢酸ビニル共重合体(三井石油化学工業株式会社製アドマーV7-500)との重量で

1:1の混合樹脂

P+4: マルトインデックス2.0、密度0.927の低密度ポリエチレン(P)と還元鉄系脱酸素剤(4)とを重量で1:1の混合物

成形条件

押出機 V用 40mm径押出機
A用 40mm径押出機
(P+4)用 65mm径押出機
スクリーン 共にL/D=2.6、圧縮比3.5
ダイ リップ径150mm、リップ巾10mmのスパイラルダイ
押出温度 シリンダー先端部 V:210℃、A:210℃
(P+4):210℃
ダイ 210℃

吹込空気温度 室温

ブロー比 2.0

引取速度 11.5m/min

上記操作により折巾470mm、合計膜厚55μ(V:外層15μ、A:中間層10μ、P+4:内層30μ)の3層フィルムを得た。

この3層フィルムから袋を作成し、例1と同様の試験を行なった。

例 6

例5で得られた3層フィルムのV層側にクレタニ系接着剤を用いて厚み20μの二軸延伸ポリエステルフィルムをドライラミネートし、(P+4)層側には温度290℃でマルトインデックス4、密度0.930、酢酸ビニル成分の含量5重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体を30μ厚にエクストルージョンコーティングしてヒートシール層を形成した。かくして得られた多層フィルムのヒートシール層を内側にしてヒートシール法により袋を作成し、例1と同様の試験を行なった。

対照例 4

例5におけるV、A及びPよりなる3層フィルムを共インフレーション法により作成し(V:外層15μ、A:中間層10μ、P:内層30μ)これから袋を作成して例1と同様の試験を行なった。

対照例 5

対照例4で作成した袋にカステラを入れた後、中の空気を窒素ガス置換してから密封した。

例 5-6、対照例 4~5 の結果を第 2 表に示す。

第 2 表

| | 袋内の酸素ガス濃度 (%) | | | | | カスチラにカビ が発生する までの日数 |
|-------|---------------|-------|-------|-------|-------|---------------------------|
| | 1日後 | 3日後 | 5日後 | 10日後 | 30日後 | |
| 例 5 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 30日以上 |
| 例 6 | 0.2 | 0.1以下 | 0.1以下 | 0.1以下 | 0.1以下 | 30日以上 |
| 対照例 4 | 18.7 | 18.5 | 18.0 | 14.5 | 1.5 | 5日 |
| 例 5 | 0.2 | 0.2 | 1.1 | 0.9 | 2.5 | 10日 |

※ カビ発生のため酸素ガス濃度低下

例 7

下記の条件でT-ダイ押出法によりフィルムを得た。

原料樹脂

P+4: ノルトインデックス 4.0、密度 0.922 の低密度ポリエチレン(特)と還元鉄系脱酸素剤(特)との重量で 1:1 の混合物

成形条件

押出機 40mm 押出機
スクリュウ L/D=24、圧縮比 3.0

例 7 で作成した (P+4) フィルムに酸素透過率 $1.5 \text{ cc/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ の厚み 15 μ の二軸延伸ポリビニルアルコールフィルムをウレタン系接着剤を用いてラミネートし、かくして得られた 2 層フィルムの両面にエクストルージヨンコーティング法によりノルトインデックス 4.0、密度 0.928 の低密度ポリエチレン層を設けた。(P+4) 側の低密度ポリエチレン層の厚みは 40 μ 、二軸延伸ポリビニルアルコールフィルム側の低密度ポリエチレン層の厚みは 30 μ とした。このフィルムから厚み 40 μ の低密度ポリエチレン層が内側となるようにヒートシール法により袋を作成し、例 1 と同様の試験を行なった。

例 10

例 7 で作成した (P+4) フィルムに酸素透過率 $1.0 \text{ cc/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ の厚み 22 μ の防曇セロハンをイミン系接着剤を用いてドライラミネートした。ついで (P+4) 層が内側になるように袋を作成し、例 1 と同様の試験を行なった。

例 11

特開昭 55-80535 (A)

押出温度 シリンダー先端部 220℃
ダイ 210℃

上記操作により巾 500mm、厚み 40 μ の単層フィルムを得た。

このフィルムを別途作成したエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(エチレン含量 36 モル%、酢酸ビニル成分のケン化度 98.9 モル%)の二軸延伸フィルム(延伸倍率 3×3、膜厚 15 μ 、酸素透過率 $1 \text{ cc/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$)とウレタン系接着剤を用いてドライラミネートした。ついで (P+4) 層が内側になるように 160mm×240mm の大きさの袋を作成し、例 1 と同様の試験を行なった。

例 8

例 7 のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物二軸延伸フィルムを用いて袋を作成し、この中に内容物(カスチラ)と共に例 7 で作成した (P+4) よりなる単層フィルムの 120mm×180mm の切片を封入した。

例 9

例 7 で作成した (P+4) フィルムに酸素透過率 $2 \text{ cc/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ 厚み 30 μ の塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体フィルムをラミネートし、ついでこのラミネートフィルムの (P+4) 側にエクストルージヨンコーティング法によりエチレン-アクリル酸エチル共重合体の厚み 30 μ の層を設けた。ついでエチレン-アクリル酸エチル共重合体層が内側になるようにヒートシール法により袋を作成し、例 1 と同様の試験を行なった。

以上例 7~11 の結果を第 3 表に示す。

第 3 表

| | 袋内の酸素ガス濃度 (%) | | | | | カスチラにカビ が発生する までの日数 |
|------|---------------|-------|-------|-------|-------|---------------------------|
| | 1日後 | 3日後 | 5日後 | 10日後 | 30日後 | |
| 例 7 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 30日以上 |
| 例 8 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 25日 |
| 例 9 | 0.2 | 0.1以下 | 0.1以下 | 0.1以下 | 0.1以下 | 30日以上 |
| 例 10 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 50日 |
| 例 11 | 0.2 | 0.1以下 | 0.1以下 | 0.1以下 | 0.1以下 | 30日以上 |

例 12

多層ブロー成形機を用いて下記 V 及び (P + 4) 層よりなる容量 200 cc、平均厚み 120 μ (V: 外側 20 μ 、P + 4: 内側 100 μ) の中空ボトルを製造した。

V: α -ドデセン含量 30 モル% の α -ドデセン-酢酸ビニル共重合体の酢酸ビニル成分の 99.2 モル% をケン化した α -ドデセン変性ポリビニルアルコール

(この V の厚み 20 μ のフィルム酸素透過率は 30 cc/m²・24 hr・atm)

P+4: 変性ポリプロピレン (三井石油化学工業株式会社製 アドマー QP-500) (M) と還元鉄系酸素剤 (M) との重量比で 1:1 の混合物

この中空ボトルの中に食用植物油 15 cc を含浸させた無サイズ紙を入れて温度 40 °C の環境に保ち、経時的に油の酸化を測定した。

対照例 6

例 12 における V 及び P よりなる 2 層ボトルをブロー成形法により作成し (V: 外層 20 μ 、P: 内層 100 μ)、例 12 と同様の試験を行なっ

た。

対照例 7

例 12 における P のみからなる厚み 120 μ の単層ボトルをブロー成形法により作成し、この中に油を含浸させた無サイズ紙を入れた後ボトル内の空気を窒素ガスで置換した。

例 13

例 12 の α -ドデセン変性ポリビニルアルコールに代えてナイロン-6 を用いて例 12 に準じて中空ボトルを成形し、さらにボトルの外側に浸漬法によりポリ塩化ビニリデン系エマルジョンを付着、乾燥した。皮膜厚は約 3 μ 、このボトルの酸素透過率は約 20 cc/m²・24 hr・atm であった。このボトルを用いて例 12 と同様の試験を行なった。

上記例 12 ~ 13、対照例 6 ~ 7 の結果を第 4 表に示す。

第 4 表

| | 酸 価 | | |
|-------|-------|-------|-------|
| | 10 日後 | 20 日後 | 50 日後 |
| 例 12 | 0.18 | 0.20 | 0.28 |
| 例 13 | 0.19 | 0.21 | 0.30 |
| 対照例 6 | 0.19 | 0.58 | 0.93 |
| 例 7 | 0.19 | 0.26 | 0.48 |

(当初の酸価は 0.06)

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 53 年特許願第 161829 号(特開 昭 55- 90535 号, 昭和 55 年 7 月 9 日 発行 公開特許公報 55- 906 号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3 (3)

| Int. Cl. 4 | 識別記号 | 庁内整理番号 |
|---------------|------|---------|
| C08K 3/00 | CAM | 6681-4J |
| 5/00 | CAM | 6681-4J |
| // B32B 27/18 | | 7112-4P |
| B65D 65/00 | | 6727-3E |

手 続 補 正 書

昭和 60 年 11 月 25 日

特許庁長官 宇 賀 道 郎 殿

特許願第 161829 号
昭和 53 年 7 月 9 日 発行
公開特許公報 55- 906 号掲載

1. 事件の表示

昭和 53 年特許願第 161829 号

2. 発明の名称

膜 状 物

3. 補正をする者

事件との関係 特 許 出 願 人

住 所 大阪市北区野崎町9番8号(郵便番号530)

名 称 (410)日本合成化学工業株式会社

代 表 者 野 田 勝 哉

4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

5. 補正の内容

1. 明細書第10頁第3行及び同第9行の「 $cc/m^2 \cdot 24 \cdot atm$ 」とあるのを各々「 $cc/m^2 \cdot 24hr \cdot 0.1mm \cdot atm$ 」と補正する。
2. 明細書第10頁第14行「ポリ塩化ビニル、」の次に「ポリエステル、ポリアミド、バリアー性アクリロニトリル系共重合体、」を挿入する。
3. 明細書第11頁第4行～第9行「V層の厚みは・
・・該当するわけである。」を削除する。

以 上

待

60.11.25